



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

988, 036

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年11月 1日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-335994

出 願 人

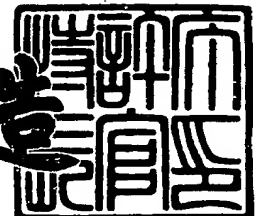
Applicant(s):

日本ペイント株式会社

2001年11月16日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3100900

【書類名】 特許願

【整理番号】 01-00275

【提出日】 平成13年11月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F299/00
G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 藪内 尚哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 藤田 稔

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 難波 修

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

【氏名】 岡島 圭一

【特許出願人】

【識別番号】 000230054

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

【氏名又は名称】 日本ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095382

【弁理士】

【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-351298

【出願日】 平成12年11月17日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9300912

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フォトソルダーレジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 少なくともイソボルニル (メタ) アクリレートとカルボキシル基含有ビニル単量体とをモノマー単位として含むラジカル共重合体のカルボキシル基に、環状エーテル基含有ビニル単量体の環状エーテル基を付加して得られる、ラジカル重合性基及びカルボキシル基を含有する樹脂、

(B) 無機フィラー、

(C) 多官能性アクリルモノマー (c 1)、環状エーテル基を有する化合物 (c 2)、及び光重合開始剤 (c 3) からなる光硬化性混合物を含むフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 2】 前記樹脂 (A) において、二重結合量が $0.1 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、カルボキシル基含有量が $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ である請求項 1 に記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 3】 前記樹脂 (A) 中のカルボキシル基と前記光硬化性混合物 (C) 中の環状エーテル基との量比が、モル比で $1.3/0.7 \sim 0.7/1.3$ である請求項 1 または 2 に記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 4】 さらに着色顔料を含んでいる請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 5】 前記無機フィラー (B) の含有量が、レジスト組成物の固形分 100 重量部中の 5 ～ 75 重量部である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 6】 前記樹脂 (A) が塩基によって中和され水溶化されている請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の水性エマルジョン型フォトソルダーレジスト組成物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のフォトソルダーレジスト組成物を、基材に塗布し、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ で乾燥後、活性エネルギー線を露光し、未露光部をアルカリ性洗浄液で現像除去し、光硬化部分を $140 \sim 170^\circ\text{C}$ で加熱し、硬化して得られるソルダーレジスト皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ現像可能なフォトソルダーレジスト組成物及びこれを用いて得られるソルダーレジスト皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

プリント配線板の所定の箇所にはんだを付着させる方法として、プリント配線板の上にソルダーレジストパターンを形成する方法が一般に採用されている。ソルダーレジストは、そのパターンが形成されていない箇所にのみはんだを付着させ、そのパターンが形成されている箇所へのはんだの付着を防止するとともに、パターンが形成されている箇所の回路を保護するためのものである。

【0003】

プリント配線板上への電子部品の実装は、近年高密度化しており、ソルダーレジストに対しても、パターンの微細化が必要となってきた。このため、フォトリソグラフィ法によりソルダーレジストをパターン化する方法が一般的となっており、この目的で、液状のフォトソルダーレジストが用いられている。

【0004】

このようなフォトソルダーレジスト組成物として、特許第2868190号では、多官能エポキシ樹脂にアクリル酸を付加し、この反応で生成した水酸基に酸無水物を付加して得られる変性エポキシ樹脂が用いられている。

【0005】

しかしながら、このような変性エポキシ樹脂は、分子内に加水分解を受け易いエステル結合を有しているため、耐酸性及び耐アルカリ性において劣るという問題があった。このため、その後の金メッキ工程において不良を生じ易いという問題があった。また、脆性が高いため、例えば、耐冷熱衝撃性に劣るという問題もあった。さらに、エポキシ変性樹脂であるためコストが高くなるという問題もあった。

【0006】

また、特開 2 0 0 0 - 1 9 1 7 3 7 号公報では、アクリル樹脂系のフォトソルダーレジストが提案されている。しかしながら、このアクリル樹脂系レジストは、親水性が高いため、耐水性や電気的特性に劣るという問題がある。

【0 0 0 7】

本発明の目的は、耐金メッキ性、耐冷熱衝撃性、電気絶縁性などの特性に優れたフォトソルダーレジスト組成物及びこれを用いて得られるソルダーレジスト被膜を提供することにある。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、(A) 少なくともイソボルニル(メタ)アクリレートとカルボキシル基含有ビニル単量体とをモノマー単位として含むラジカル重合体のカルボキシル基に、環状エーテル基含有ビニル単量体の環状エーテル基を付加して得られる、ラジカル重合性基及びカルボキシル基を含有する樹脂、(B) 無機フィラー、並びに(C) 多官能性アクリルモノマー(c 1)、環状エーテル基を有する化合物(c 2)、及び光重合開始剤(c 3)からなる光硬化性混合物を含むことを特徴としている。

【0 0 0 9】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、上記樹脂(A)、無機フィラー(B)、及び光硬化性混合物(C)を含むことにより、耐酸性及び耐アルカリ性に優れ、従って耐金メッキ性に優れているとともに、耐冷熱衝撃性及び電気絶縁性において優れている。

【0 0 1 0】

樹脂(A)においては、二重結合量が $0.1 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であることが好ましい。また、カルボキシル基含有量(酸価)は $30 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましい。

【0 0 1 1】

樹脂(A)中のカルボキシル基と光硬化性混合物(C)中すなわち化合物(c 2)中の環状エーテル基との比率は、モル比で $1.3/0.7 \sim 0.7/1.3$ であることが好ましい。

【0 0 1 2】

また、本発明のソルダーレジスト組成物は、さらに着色顔料を含んでいてもよい。

無機フィラー（B）の含有量は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物全体の固形分 1 0 0 重量部中で、5 ～ 7 5 重量部であることが好ましい。

【0 0 1 3】

また、本発明において、樹脂（A）は、塩基によって中和され水溶化されていてもよい。

本発明のソルダーレジスト皮膜は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物を、基材に塗布し、5 0 ～ 9 0 ℃で乾燥後、活性エネルギー線を露光し、未露光部をアルカリ性洗浄液で現像除去し、光硬化部分を 1 4 0 ～ 1 7 0 ℃で加熱し、硬化して得られるものである。

【0 0 1 4】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の第 1 の成分である樹脂（A）、第 2 の成分である無機フィラー（B）、及び第 3 の成分である光硬化性混合物（C）についてそれぞれ詳細に説明する。

【0 0 1 5】

（A）ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂

本発明のフォトソルダーレジスト組成物に含まれる第 1 の成分は、ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂であり、少なくともイソボルニル（メタ）アクリレートとカルボキシル基含有ビニル単量体とをモノマー単位として含むラジカル共重合体のカルボキシル基に、環状エーテル基含有ビニル単量体の環状エーテル基を開環付加して得ることができる。樹脂（A）中に含まれるイソボルニル（メタ）アクリレートの含有率は 1 0 ～ 5 0 重量%であることが好ましく、さらに好ましくは 1 5 ～ 3 5 重量%である。1 0 重量%未満ではタック性、耐熱性に乏しくなる場合があり、5 0 重量%を超えると脆性が高くなりすぎる場合がある。

【0 0 1 6】

カルボキシル基含有ビニル単量体としてはアクリル酸、メタアクリル酸などが挙げられる。環状エーテル基含有ビニル単量体としてはグリシジルメタアクリレートが代表的であり、特開2000-191737号公報に記載されている3, 4-エポキシシクロヘキシルメタアクリレートも用いることもできる。しかしながら、付加反応性、材料価格等からは、グリシジルメタアクリレートが特に好ましく用いられる。

【0017】

このラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂(A)は、1分子内に少なくとも1個以上のラジカル重合性基とカルボキシル基とをそれぞれ有するものであり、二重結合量は $0.1 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ であり、カルボキシル基の含有量は $30 \sim 200 \text{mg KOH/g}$ であることが好ましい。二重結合量が $0.1 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ より低いと、得られるレジストの光硬化性が不十分になり現像時の密着性や耐熱性が劣るおそれがあり、 $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ を超えると膜強度が脆くなるおそれがあるばかりか解像性が低下する場合がある。また、カルボキシル基の含有量が 30mg KOH/g 未満であると、アルカリ現像性が低下し、 200mg KOH/g を上回ると、露光部分まで溶解してしまうおそれがある。二重結合量は $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.7 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ であることがさらに好ましく、カルボキシル基の含有量は $70 \sim 120 \text{mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。

【0018】

樹脂(A)の数平均分子量は、 $2000 \sim 40000$ であることが好ましい。 2000 未満であると、得られるレジストの耐熱性が十分でない場合があり、 40000 を上回ると、粘度が高くなりすぎるために、組成物製造時の作業性に問題を生ずる場合がある。

【0019】

本発明においては、樹脂(A)に塩基を加え、カルボキシル基を中和することにより、樹脂(A)を水溶液として用いてもよい。上記塩基は、特に限定されず、カルボキシル基の中和剤としてよく知られたもの、例えば、水酸化ナトリウム

、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの無機物やトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどのアミン化合物を用いることができる。上記塩基の量は、樹脂（A）の分子量及びカルボキシル基含有量に合わせて適宜決定され、水溶化することができる量であればよいが、例えば、カルボキシル基の30～200%（0.3～2モル）を中和することができる量に設定することができる。

【0020】

（B）無機フィラー

本発明の水性フォトソルダーレジスト組成物に含まれる第2の成分は、無機フィラーである。無機フィラーは、レジストの耐熱性向上のために用いられるものであり、硫酸バリウム、微粉状炭化珪素、無定型シリカ、タルク、マイカなどの公知のものを用いることができる。なお、上記無機フィラーには公知の難燃剤も含まれる。なお、上記無機フィラーは、樹脂（A）の存在下に公知の方法で分散させることが可能である。

【0021】

なお、上記無機フィラーの量は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物中の固形分に占める割合として決定される。この割合については、後述のフォトソルダーレジスト組成物についてのところで説明する。

【0022】

（C）光硬化性混合物

本発明のフォトソルダーレジスト組成物に含まれる第3の成分は、多官能性アクリルモノマー（c1）、環状エーテル基を有する化合物（c2）、及び光重合開始剤（c3）からなる光硬化性混合物である。

【0023】

<多官能性アクリルモノマー（c1）>

上記多官能性アクリルモノマー（c1）は、1分子内に2個以上の重合性基（例えばアクリロイル基またはメタクリロイル基）を有するものであればよく、この多官能性アクリルモノマー（c1）を含有することにより、パターンニングのための光硬化を行うことができる。

【0024】

上記多官能性アクリルモノマー (c1) の具体例としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びこれらに対応するメタクリレート類などを挙げるができる。これらは、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0025】

＜環状エーテル基を有する化合物 (c2)＞

上記環状エーテル基を有する化合物 (c2) は、加熱により、レジスト組成物中の（主に樹脂 (A) 中の）カルボキシル基と硬化反応するものである。環状エーテル基がグリシジル基であるものとしてはビスフェノール型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、エポキシ化ポリブタジエンなどの公知のものが挙げられる。脂環式エポキシ基を有するものは、種々のものが市販されており、例えば、ダイセル化学工業社から販売されているセロキサイドシリーズ、エポリードシリーズ、シクロマーシリーズ及びこれを重合したものなどを挙げるができる。また、オキセタン基を有するものについても、東亜合成社からアロンオキセタンシリーズとして販売されている。これらの中で、(A)、(B)及び(C)を混合した一液化状態の貯蔵安定性を考慮すると、グリシジル基に比べて反応の遅い、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基またはオキセタン基を持つものが好ましく、3個以上持つものが特に好ましい。

【0026】

＜光重合開始剤 (c3)＞

上記光重合開始剤 (c3) としては、公知のものを用いることができる。具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルのようなベンゾイン及びベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノンのようなアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェ

ニル] - 2-モルホリノプロパノン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1, N, N-ジメチルアミノアセトフェノンのようなアミノアセトフェノン類; 2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンのようなアントラキノン類; 2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンのようなチオキサントン類; アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールのようなケタール類; ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンのようなベンゾフェノン類またはキサントン類; 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにトリエタノールアミンなどの第3アミン、ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの光開始助剤を加えて用いることができる。

【0027】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物に含まれる光硬化性混合物における上記多官能性アクリルモノマー(c1)、グリシジル基以外の環状エーテル基を有する化合物(c2)、及び光重合開始剤(c3)の量比は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物中の固形分に占める割合として決定される。この割合については、後述のフォトソルダーレジスト組成物についてのところで説明する。

【0028】

また、上記光硬化性混合物には、上記成分以外に、環状エーテル基と反応するジシアンジアミドのようなアミノ基を含む化合物や、メラミン、ブロックイソシアネート等を含めることができる。

【0029】

フォトソルダーレジスト組成物

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、(A)少なくともイソボルニル(メタ)アクリレートとカルボキシル基含有ビニル単量体とをモノマー単位として含むラジカル共重合体のカルボキシル基に、環状エーテル基含有ビニル単量体の環状エーテル基を付加して得られる、ラジカル重合性基及びカルボキシル基とを

含有する樹脂、(B) 無機フィラー並びに、(C) 多官能性アクリルモノマー (c 1)、環状エーテル基を有する化合物 (c 2)、及び光重合開始剤 (c 3) からなる光硬化性混合物を含んでいる。

【0030】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、上記成分を、当業者によく知られた方法で混合することにより得られる。その際、各成分比は以下の条件を満たしていることが、レジスト組成物及びそれから得られるレジストの性能を向上させるため、好ましい。

【0031】

まず、樹脂 (A) 中のカルボキシル基と、光硬化性混合物 (C) 中の環状エーテル基との比率は、モル比で $1.3 / 0.7 \sim 0.7 / 1.3$ であることが好ましい。この範囲を外れると、架橋度が上がらず、耐熱性が十分でなくなるおそれがある。また、この比率は、 $1.15 / 0.85 \sim 0.85 / 1.15$ であることがさらに好ましい。

【0032】

次に無機フィラー (B) は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分 100 重量部中の 5～75 重量部であることが好ましい。5 重量部未満では、耐熱性及び硬化収縮を防ぐ効果に乏しい場合があり、75 重量部を上回ると現像性が低下する場合がある。15～60 重量部であることがさらに好ましい。

【0033】

さらに、光硬化性混合物 (C) に含まれる多官能性アクリルモノマー (c 1) は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分 100 重量部中の 2.0～15.0 重量部であることが好ましい。2.0 重量部未満では、光硬化性に乏しい場合があり、15.0 重量部を上回ると耐冷熱衝撃性が低下する場合がある。

【0034】

一方、光硬化性混合物 (C) に含まれる光重合開始剤 (c 3) は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分 100 重量部中の 0.5～7.5 重量部であることが好ましい。0.5 重量部未満では、光硬化性が十分でない場合があり、7.5 重量部を上回ると、光硬化時の重合度が短くなりすぎるため、膜の硬度

が低くなるおそれがある。1. 0～5. 0重量部であることがさらに好ましい。

【0035】

また、光硬化性混合物（C）に含まれる環状エーテル基を有する化合物（c2）は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分100重量部中の5. 0～15重量部であることが好ましい。5. 0重量部未満では硬化密度が低いために耐熱性に乏しい場合があり、15重量部を超えると硬化膜が脆くなる場合がある。さらに好ましくは7. 5～12. 0重量部である。

【0036】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、上記の含有成分以外に必要な応じて内部溶剤を含んでいてもよい。これは、膜を均一化するための助剤として用いられるもので、上記の含有成分中の油性のものを溶解することができ、沸点が120～250℃、好ましくは135～200℃であって、具体的には、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を挙げることができる。この内部溶剤を用いる場合には、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分100重量部に対して、100重量部以下が好ましく、25重量部以下であることがさらに好ましい。

【0037】

また、本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、着色顔料を含んでいてもよい。着色顔料としては、例えば、銅フタロシアニン、塩素化フタロシアニン、キナクリドンレッドなどの公知のものを使用することができる。着色顔料を含む場合、着色顔料は、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分100重量部中の0. 02～4. 0重量部であることが好ましい。0. 02重量部未満では、着色性に乏しく、4. 0重量部を上回ると光硬化性が低下するため、現像時に膜の剥離が生じるおそれがある。0. 05～1. 0重量部であることがさらに好ましい。

【0038】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、上記成分を混合することにより得られるが、通常、まず、樹脂（A）を製造し、これに無機フィラー（B）及び必

要に応じて着色顔料を加えて、分散を行ったものに、光硬化性混合物（C）の各成分及び必要に応じて内部溶剤を加えて均質化するのが一般的である。商品形態としては、樹脂（A）及び無機フィラー（B）の混合物と光硬化性混合物（C）とからなる2液混合型、及び樹脂（A）、無機フィラー（B）、及び光硬化性混合物（C）の全てを含む1液型が可能である。

【0039】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、樹脂（A）を塩基で中和して水溶化し、必要に応じて樹脂に含まれる溶剤を除去した後に無機フィラー（B）及び必要に応じて着色顔料を加えて、分散を行ったものに、光硬化性混合物（C）の各成分及び必要に応じて内部溶剤を加えて、エマルション化して使用することもできる。この水性化フォトソルダーレジスト組成物では溶剤量を少なくすることができるため、臭気、作業環境などの点できわめて有利である。このようにして得られる本発明の水性フォトソルダーレジスト組成物のエマルションの粒子径は、面積平均粒径で0.1～10.0 μm であることが好ましく、0.3～2.0 μm であることがさらに好ましい。0.1 μm 未満では、製造が困難であり、10.0 μm を上回ると粒子の沈降や凝集が起こる場合がある。

【0040】

また、本発明のフォトソルダーレジスト組成物の固形分率は、30～90重量%が好ましく、40～70重量%がさらに好ましい。30重量%未満では、経済性に乏しく、90重量%を超えると、粘度が高くなりすぎて生産が困難である場合がある。

【0041】

本発明のフォトソルダーレジスト組成物は、基板などの基材に塗布され、通常50～90℃で乾燥される。乾燥後、紫外線などの活性エネルギー線を露光し、未露光部をアルカリ性洗浄液で現像除去して、さらに光硬化部分を例えば、140～170℃で加熱することにより、熱硬化を進行させ、ソルダーレジスト皮膜を得ることができる。

【0042】

【実施例】

製造例 1 (A) ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂の製造

環流管、温度調節器、攪拌翼を備えた 2 L セパラブルフラスコにカルビトールアセテート 760 重量部を仕込み、温度を 120℃ に調節した。ここに、イソボルニルメタアクリレート 200 重量部、メタクリル酸 300 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 7.5 重量部の混合液を 2 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応を継続した。次いでカルビトールアセテート 50 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.75 重量部の混合液を 30 分かけて滴下してさらに 1 時間反応を継続し、温度を 130℃ に上げて 2 時間保持した。ここにグリシジルメタアクリレート 310 重量部、トリフェニルホスフィン 1.5 重量部、ハイドロキノン 1.5 重量部の混合物を添加し、空気流下に 8 時間反応を継続した。重量平均分子量は 16200、酸価は 92.8 mg KOH/g であった。また、二重結合量は $2.76 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

【0043】

製造例 2 (A) ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂の製造

環流管、温度調節器、攪拌翼を備えた 2 L セパラブルフラスコにカルビトールアセテート 760 重量部を仕込み、温度を 120℃ に調節した。ここに、イソボルニルメタアクリレート 140 重量部、シクロヘキシルメタアクリレート 60 重量部、メタクリル酸 300 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 7.5 重量部の混合液を 2 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応を継続した。次いでカルビトールアセテート 50 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0.75 重量部の混合液を 30 分かけて滴下してさらに 1 時間反応を継続し、温度を 130℃ に上げて 2 時間保持した。ここにグリシジルメタアクリレート 310 重量部、トリフェニルホスフィン 1.5 重量部、ハイドロキノン 1.5 重量部の混合物を添加し、空気流下に 8 時間反応を継続した。重量平均分子量は 17300、酸価は 92.2 mg KOH/g であった。また、二重結合量は $2.80 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ であった。

【0044】

製造例 3 (A) ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂の製造

環流管、温度調節器、攪拌翼を備えた 2 L セパラブルフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル 7 6 0 重量部を仕込み、温度を 1 1 0 °C に調節した。ここに、イソボルニルメタアクリレート 1 4 0 重量部、スチレン 6 0 重量部、メタクリル酸 3 0 0 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 1 7. 5 重量部の混合液を 2 時間かけて滴下し、さらに 1 時間反応を継続した。次いでプロピレングリコールモノメチルエーテル 5 0 重量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 7 5 重量部の混合液を 3 0 分かけて滴下してさらに 1 時間反応を継続し、温度を 1 2 0 °C に上げて 3 時間保持した。ここにグリシジルメタアクリレート 3 0 0 重量部、トリフェニルホスフィン 1. 5 重量部、ハイドロキノン 1. 5 重量部の混合物を添加し、空気流下に 8 時間反応を継続した。重量平均分子量は 1 8 3 0 0、酸価は 9 0. 5 m g K O H / g であった。また、二重結合量は $2. 7 0 \times 1 0^{-3} \text{ mol / g}$ であった。

【0 0 4 5】

製造例 4 (A) 水溶化樹脂の製造

製造例 3 の樹脂溶液 2 0 0 g にトリエチルアミン 2 0 g とイオン交換水 6 0 0 g を加えて 1 時間攪拌し、次いで減圧によって溶剤と水の一部を除去し、固形分率 3 0. 0 重量% の水溶液を得た。

【0 0 4 6】

製造例 5 ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有するエポキシ樹脂（従来例）の製造

環流管、温度調節器、攪拌翼を備えた 2 L セパラブルフラスコに、EOCN-1 0 4 S（日本化薬社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）4 0 0 重量部、カルピトールアセテート 7 4 0. 5 重量部、ハイドロキノン 0. 5 0 重量部、トリフェニルホスフィン 1. 2 0 重量部を仕込み、空気流下で温度を 9 0 °C に制御した。ここに、アクリル酸 1 4 8. 3 重量部を 3 0 分かけて滴下し、さらに 2 4 時間反応を継続した。この時点で酸価はほぼ 0 であった。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 1 9 2. 2 重量部を加え、1 0 時間反応を継続した。得られた反応物の酸価は 9 3. 2 m g K O H / g であった。

【0 0 4 7】

製造例 6 ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有するエポキシ樹脂（従来例）の製造

環流管、温度調節器、攪拌翼を備えた 2 L セパラブルフラスコに、EOCN-104S（日本化薬社製のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂）400 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 740.5 重量部、ヒドロキノン 0.50 重量部、トリフェニルホスフィン 1.20 重量部を仕込み、空気流下で温度を 90℃ に制御した。ここに、アクリル酸 148.3 重量部を 30 分かけて滴下し、さらに 24 時間反応を継続した。この時点で酸価はほぼ 0 であった。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 192.2 重量部を加え、10 時間反応を継続した。得られた反応物の酸価は 93.9 mg KOH/g であった。

【0048】

製造例 7 水溶化樹脂（従来例）の製造

製造例 6 の樹脂溶液 200 g にトリエチルアミン 20 g とイオン交換水 600 g を加えて 1 時間攪拌し、次いで減圧によって溶剤と水の一部を除去し、固形分率 30.0 重量% の水溶液を得た。

【0049】

製造例 8 ラジカル重合性基とカルボキシル基とを含有する樹脂（参考例）の製造

製造例 1 においてイソボルニルメタアクリレートを実メチルメタアクリレートに換えて製造した。重量平均分子量は 19600、酸価は 94.2 mg KOH/g であった。

【0050】

製造例 9-1 (C) 光硬化性混合物の製造

多官能アクリルモノマー (c1) としてのトリメチロールプロパントリメタアクリレート 150 重量部及びペンタエリスリトールテトラアクリレート 40 重量部と、光重合開始剤 (c3) としての Irgacure 907（チバガイギー社製の光重合開始剤）22.0 重量部及びジエチルチオキサントン 8.0 重量部と、環状エーテル基を有する化合物 (c2) としての EHPE 3150（ダイセル化学工業社製の多官能エポキシ化合物）180 重量部と、内部溶剤としてのプロ

ビレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 重量部とを混合して、光硬化性混合物を調製した。

【 0 0 5 1 】

製造例 9 - 2 (C) 光硬化性混合物の製造

多官能アクリルモノマー (c 1) としてのビスフェノール F 型 2 官能アクリレート (東亜合成社製 M - 2 0 8) 1 1 0 重量部及びペンタエリスリトールテトラアクリレート 8 0 重量部と、光重合開始剤 (c 3) としての I r g a c u r e 9 0 7 (チバガイギー社製の光重合開始剤) 2 2 . 0 重量部及びジエチルチオキサントン 8 . 0 重量部と、環状エーテル基を有する化合物 (c 2) としての E H P E 3 1 5 0 (ダイセル化学工業社製の多官能エポキシ化合物) 1 4 4 重量部及びエポリド G T - 4 0 3 (ダイセル化学工業社製の多官能エポキシ化合物) 3 6 重量部と、内部溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 重量部とを混合して、光硬化性混合物を調製した。

【 0 0 5 2 】

製造例 9 - 3 (C) 光硬化性混合物の製造

多官能アクリルモノマー (c 1) としてのビスフェノール A 型 2 官能アクリレート (昭和高分子社製 V R - 7 7) 1 0 0 重量部及びジトリメチロールプロパンテトラアクリレート 9 0 重量部と、光重合開始剤 (c 3) としての I r g a c u r e 9 0 7 (チバガイギー社製の光重合開始剤) 2 2 . 0 重量部及びジエチルチオキサントン 8 . 0 重量部と、環状エーテル基を有する化合物 (c 2) としての E H P E 3 1 5 0 (ダイセル化学工業社製の多官能エポキシ化合物) 1 4 4 重量部及びエポリド P B - 3 6 0 0 (ダイセル化学工業社製のエポキシ化ポリブタジエン) 3 6 重量部と、内部溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1 0 0 重量部とを混合して、光硬化性混合物を調製した。

【 0 0 5 3 】

製造例 9 - 4 (C) 光硬化性混合物の製造

多官能アクリルモノマー (c 1) としてのビスフェノール F 型 2 官能アクリレート (東亜合成社製 M - 2 0 8) 1 0 0 重量部及びジトリメチロールプロパンテトラアクリレート 7 0 重量部と、光重合開始剤 (c 3) としての I r g a c u r

e 9 0 7 (チバガイギー社製の光重合開始剤) 2 2 . 0 重量部及びジエチルチオキサントン 8 . 0 重量部と、環状エーテル基を有する化合物 (c 2) としての Y D - 0 1 3 (東都化成社製の多官能エポキシ化合物) 2 4 重量部及び E O C N - 1 0 4 S (日本化薬社製の多官能エポキシ化合物) 2 1 6 重量部と、内部溶剤としてのジプロピレングリコールジメチルエーテル 6 0 重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 6 0 重量部を混合して、光硬化性混合物を調製した。

【 0 0 5 4 】

製造例 1 0 顔料分散体の製造

製造例 1 の樹脂溶液 (固形分 5 0 重量%) 3 6 0 重量部、B - 3 4 (堺化学社製の硫酸バリウム) 2 9 8 重量部、フタロシアニンブルー 2 . 0 重量部をロールミルによって混和した。

【 0 0 5 5 】

製造例 1 1 顔料分散体の製造

製造例 2 の樹脂溶液 (固形分 5 0 重量%) 3 6 0 重量部、B - 3 4 (堺化学社製の硫酸バリウム) 2 9 8 重量部、フタロシアニンブルー 2 . 0 重量部をロールミルによって混和した。

【 0 0 5 6 】

製造例 1 2 顔料分散体の製造

製造例 4 の樹脂水溶液 (固形分 3 0 重量%) 6 0 0 重量部、B - 3 4 (堺化学社製の硫酸バリウム) 2 9 8 重量部、フタロシアニンブルー 2 . 0 重量部、イオン交換水 6 0 重量部をダイノーミルによって混和した。

【 0 0 5 7 】

製造例 1 3 顔料分散体の製造

製造例 5 の樹脂溶液 (固形分 5 0 重量%) 3 6 0 重量部、B - 3 4 (堺化学社製の硫酸バリウム) 2 9 8 重量部、フタロシアニンブルー 2 . 0 重量部をロールミルによって混和した。

【 0 0 5 8 】

製造例 1 4 顔料分散体の製造

製造例 7 の樹脂水溶液（固形分 3 0 重量％） 6 0 0 重量部、B - 3 4（堺化学社製の硫酸バリウム） 2 9 8 重量部、フタロシアニンプルー 2. 0 重量部、イオン交換水 6 0 重量部をダイノームルによって混和した。

【 0 0 5 9 】

製造例 1 5 顔料分散体の製造

製造例 8 の樹脂溶液（固形分 5 0 重量％） 3 6 0 重量部、B - 3 4（堺化学社製の硫酸バリウム） 2 9 8 重量部、フタロシアニンプルー 2. 0 重量部をロールミルによって混和した。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 1

製造例 9 - 1 で得られた光硬化性混合物（C）の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 0 の顔料分散体 2 2 0 重量部を混合した。

【 0 0 6 1 】

実施例 2 フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 2

製造例 9 - 1 で得られた光硬化性混合物（C）の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 1 の顔料分散体 2 2 0 重量部を混合した。

【 0 0 6 2 】

実施例 3 水性フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 1

製造例 9 - 1 で得られた光硬化性混合物（C）の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 2 の顔料分散体 3 2 0 重量部を混合した。

【 0 0 6 3 】

実施例 4 水性フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 2

製造例 9 - 2 で得られた光硬化性混合物（C）の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 2 の顔料分散体 3 2 0 重量部を混合した。

【 0 0 6 4 】

実施例 5 水性フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 3

製造例 9 - 3 で得られた光硬化性混合物（C）の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 2 の顔料分散体 3 2 0 重量部を混合した。

【 0 0 6 5 】

実施例 6 水性フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 4

製造例 9-4 で得られた光硬化性混合物 (C) の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 0 の顔料分散体 2 4 6 重量部を混合した。

【0 0 6 6】

比較例 1 フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 3

製造例 9-1 で得られた光硬化性混合物 (C) の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 3 の顔料分散体 2 2 0 重量部を混合した。

【0 0 6 7】

比較例 2 水性フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 5

製造例 9-1 で得られた光硬化性混合物 (C) の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 4 の顔料分散体 3 2 0 重量部を混合した。

【0 0 6 8】

比較例 3 フォトソルダーレジスト組成物の製造 その 4

製造例 9-1 で得られた光硬化性混合物 (C) の溶液 5 0 重量部と、製造例 1 5 の顔料分散体 2 2 0 重量部を混合した。

【0 0 6 9】

上記の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 の配合を表 1 にまとめて示す。なお、表 1 には、各フォトソルダーレジスト組成物における〔樹脂 (A) 中のカルボキシ基／光硬化性混合物 (C) 中の環状エーテル基〕のモル比と、各フォトソルダーレジスト組成物中の無機フィラーの含有量 (フォトソルダーレジスト組成物の固形分 1 0 0 重量部中の重量部) を併せて示す。

【0 0 7 0】

【表 1】

	顔料分散体		光硬化性混 合物 (C)	(A) 中の加ポキシル基/ (C) 中の環状エーテル基	無機フィラ- 含有量 (重量部)
	(A) + (B)	(A)			
実施例1	製造例10	製造例1	製造例9-1	51/49	50
実施例2	製造例11	製造例2	製造例9-1	51/49	50
実施例3	製造例12	製造例4	製造例9-1	49/51	50
実施例4	製造例12	製造例4	製造例9-2	51/49	50
実施例5	製造例12	製造例4	製造例9-3	51/49	50
実施例6	製造例10	製造例1	製造例9-4	54/46	50
比較例1	製造例13	製造例5	製造例9-1	51/49	50
比較例2	製造例14	製造例7	製造例9-1	51/49	50
比較例3	製造例15	製造例8	製造例9-1	51/49	50

* 無機フィラー含有量には青色顔料を含む。

【0 0 7 1】

＜評価試験＞

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 のフォトソルダーレジスト組成物を、それぞれ膜厚が 2 3 ～ 2 7 μm になるようにスクリーン印刷で、現像性、はんだ耐熱性、耐金メッキ性、及び耐冷熱衝撃性評価用のパターン形成された銅箔基板、並びに電気絶縁性評価用の IPC B-25 のクシ型電極クーポン上に塗布し、これを 8 0 $^{\circ}\text{C}$ で 2 0 分乾燥した。乾燥後、ネガフィルムを当て 2 0 0 mJ/cm^2 で露光し、スプレー圧 1 kg/cm^2 の炭酸ソーダ水溶液で現像した後、1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して硬化させた。得られたレジスト膜について、下記の評価基準に基づき、それぞれの評価を行った。また、顔料分散体の貯蔵安定性について評価した。

【0 0 7 2】

現像性：得られた銅箔基板の 5 0 / 5 0 (μm) 線の抜け具合から目視で判断した。

はんだ耐熱性：得られた銅箔基板にロジン系フラックスを塗布し、これを予め 2 6 0 $^{\circ}\text{C}$ に設定したはんだ槽に浸漬し、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によりレジスト層の膨れ及び剥がれの状態について評価した。判定基準

は以下の通りである。

【0073】

◎：10秒間浸漬を6回以上繰り返しても剥がれが認められない

○：10秒間浸漬を3～5回繰り返しても剥がれが認められない

△：10秒間浸漬を3回以上繰り返すと少し剥がれが認められる

×：10秒間浸漬を1回行くと、膨れ及び剥がれが認められる

電気絶縁性：ASTM D257に基づき、体積固有抵抗率を測定した。

【0074】

耐金メッキ性：メッキ厚を0.1 μ mとし、メッキ後のテープ剥離によって評価した。

耐冷熱衝撃性：最高温度125℃、最低温度-65℃、各温度での保持時間を10分として、200サイクル繰り返した後、テープ剥離試験を行った。

顔料分散体の貯蔵安定性：40℃で2週間放置後外観をチェックした。

評価結果を表2に示す。

【0075】

【表2】

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
現像性 (50/50L/S)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	現像不十分	密着性不良
体積固有抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{16}	10^{15}	10^{12}
ハンダ耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	×
耐金メッキ性 (テープ剥離)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	一部剥離	一部剥離	剥離大
耐冷熱衝撃性 (テープ剥離)	良好	良好	良好	良好	良好	良好	一部剥離	一部剥離	剥離大
顔料分散体の 貯蔵安定性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	顔料凝集物の発生	良好

【0076】

表2に示す結果から明らかなように、本発明に従う実施例1～6のフォトリジスト組成物は、現像性において良好であり、体積固有抵抗率も高く、電気絶縁性に優れていることがわかる。また、はんだ耐熱性、耐金メッキ性、耐冷熱衝撃性

においても優れていることがわかる。さらに、顔料分散体の貯蔵安定性にも優れていることがわかる。

【 0 0 7 7 】

【発明の効果】

本発明に従えば、耐金メッキ性、耐冷熱衝撃性、電気絶縁性などの特性に優れたフォトソルダーレジスト組成物とすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐金メッキ性、耐冷熱衝撃性、電気絶縁性などの特性に優れたフォトソルダーレジスト組成物を得る。

【解決手段】 (A) 少なくともイソボルニル(メタ)アクリレートとカルボキシル基含有ビニル単量体とをモノマー単位として含むラジカル共重合体のカルボキシル基に、環状エーテル基含有ビニル単量体の環状エーテル基を付加して得られる、ラジカル重合性基及びカルボキシル基を含有する樹脂、(B) 無機フィラー、(C) 多官能性アクリルモノマー(c1)、環状エーテル基を有する化合物(c2)、及び光重合開始剤(c3)からなる光硬化性混合物を含むことを特徴としている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000230054]

1. 変更年月日	1990年 8月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号
氏 名	日本ペイント株式会社